

БЕЙОРГАНИКАЛЫҚ ЗАТТАРДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ ТЕХНОЛОГИЯСЫ

УДК 66.045.7

Плахотнюк О.А., магистрант

Губайдуллина Г.М., кандидат технических наук, доцент

НАО «Западно-Казахстанский аграрно-технический университет имени Жангир хана»,
г. Уральск, Республика Казахстан

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ФОСФОГИПСА И ПРИРОДНОГО ГИПСОВОГО КАМНЯ

Аннотация

Фосфогипс, являясь отходом промышленности фосфорных удобрений, может наряду с природным гипсовым камнем использоваться в качестве сырья для производства гипсовых вяжущих материалов.

Для изучения возможности использования фосфогипса в качестве сырья для гипсовых вяжущих материалов в статье представлена сравнительная характеристика физико-химических свойств гипсового камня и фосфогипса. Нами были изучены фазовый и элементный состав фосфогипса и гипсового камня с использованием рентгенофазового и растворового электронного методов. С помощью дифференциально-термического метода анализа были получены дифференциально-термические кривые, показывающие процессы протекающие при нагревании фосфогипса и гипсового камня, а также термические превращения входящих в их состав примесей. Также в данной статье приведен гранулометрический состав фосфогипса, показывающий преимущества использования фосфогипса в качестве сырья при производстве гипсовых вяжущих по сравнению с гипсовым камнем.

***Ключевые слова:** фосфогипс, гипсовый камень, химический состав, термограммы, анализ, химико-минералогический состав.*

Республика Казахстан, являясь полноправным участником мирового сообщества, приняла на себя обязательства по выполнению задач, поставленных в Повестке дня на 21 век (Рио-де-Жанейро, 1992 г.), декларациях Саммита тысячелетия (Нью-Йорк, 2000 г.) и Всемирного саммита по устойчивому развитию (Йоханнесбург, 2002 г.). Следуя рекомендациям и принципам, изложенным в документах Конференции ООН по окружающей среде и развитию (Рио-де-Жанейро, 1992 г.) и руководствуясь ими, представляется необходимым и возможным осуществить в Казахстане последовательный переход к устойчивому развитию, обеспечивающий сбалансированное решение социально-экономических задач, проблем сохранения благоприятной окружающей среды и природно-ресурсного потенциала в целях удовлетворения потребностей общества. Переход к устойчивому развитию в стране в целом возможен лишь в том случае, если будет обеспечено устойчивое развитие всех ее регионов [1].

По мере развития промышленности фосфорсодержащих удобрений вопросы использования фосфогипса становятся все более актуальными по многим причинам:

- 1) транспортирование фосфогипса в отвалы и его хранение связано с большими капитальными вложениями и эксплуатационными затратами;
- 2) для создания отвалов фосфогипса приходится отчуждать большие площади земель;
- 3) хранение фосфогипса в отвалах, даже при нейтрализации и правильной эксплуатации отвала, наносит вред окружающей среде. Так, при сухом складировании (без предварительной нейтрализации) в газовую фазу выделяется в среднем 0,1% фтора,

содержащегося в фосфогипсе; в пыли, выделяющейся на отвале, содержится в среднем 10 г фтора на 1 т фосфогипса (радиус распространения пыли до 1,5 км); примерно 10% фтора вымывается осадками [2, С. 5-6].

Поэтому решение вопросов, связанных с использованием фосфогипса, в ряде случаев становится условием осуществления строительства новых предприятий фосфорсодержащих удобрений и расширения или даже эксплуатации существующих предприятий. Вместе с тем доказана возможность использования фосфогипса как вторичного сырья взамен природного сырья, в том числе природного гипса [2, С. 6-7].

Фосфогипс это дисперсный, легкокомкующийся материал серо-белого цвета, представленный агрегатами частиц, комками с межагрегатными пустотами, имеющим влажность до 40 %. Высокая влажность фосфогипса вызывает необходимость его переработки на месте образования, усложняет транспортирование и подготовку, что приводит к значительным расходам топлива на сушку [3].

Гранулометрический состав фосфогипса представлен в основном частицами размером 7 мм – 55,6 %, частицы размером 2,5-5 мм составляют 19 %, частицы с размером менее 1 мм составляют уже 2,903 %, крупные куски размером 1,5 см – 12 %. Таким образом использование фосфогипса в качестве сырья для производства гипсовых вяжущих по сравнению с кускообразным природным гипсовым камнем исключает из процесса стадии дробления и грубого помола.

В соответствии с ГОСТ 4013—82 «Камень гипсовый и гипсоангидритовый для производства вяжущих материалов. Технические условия», гипсовый и гипсоангидритовый камни, используемые для производства вяжущих материалов, по содержанию гипса подразделяются на 4 сорта (I сорт – 95 %, II сорт – 90 – 95 %, III сорт – 80 – 90 % и IV сорт – 70 – 80 %). Согласно данным анализа в гипсовом камне содержится 91,78 % гипса, а в фосфогипсе – 72,48 %, то есть фосфогипс по минералогическому составу относится к гипсовому сырью, так как в основном состоит из гипса.

Элементный анализ фосфогипса и гипсового камня был определен растровым электронным методом с помощью растрового электронного микроскопа jeol JSM-6490LV и представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав фосфогипса и гипсового камня

Вещество	Содержание элементов, % масс								
	O	Ca	Si	P	Al	S	K	Fe	Mg
гипс	57,80	23,70	0,13	-	0,14	17,94	-		0,29
фосфогипс	56,76	19,97	5,88	0,65	0,47	15,48	0,36	0,44	-

Согласно данным таблицы 1, в фосфогипсе по сравнению с природным гипсовым камнем присутствуют примеси фосфора, калия, железа, а также повышено содержание кремния, однако, как и в гипсовом камне, основными элементами являются атомы кальция, кислорода и серы.

Примеси оказывают влияние на качество гипсового вяжущего и строительных материалов, полученных из фосфогипса. Так фосфаты замедляют гидратацию, схватывание и твердение гипсовых вяжущих, понижают прочность искусственного камня, соли калия выделяются на поверхности изделий в виде выцветов, соединения кремния ускоряют износ технологического оборудования.

Для изучения процессов протекающих в фосфогипсе и гипсовом камне при их тепловой обработке были определены термограммы с помощью дифференциально-термического метода анализа (ДТА).

Кривая ДТА гипсового камня (рисунок 1) имеет следующие эндотермические эффекты: при температуре 130 °С происходит потеря адсорбционной воды и начинается процесс дегидратации; при 180 °С продолжается реакция дегидратации двуводного гипса до

полуводного; процесс дегидратации заканчивается при 210 °С, и гипс превращается в растворимый ангидрит; в температурном интервале 340 – 420 °С растворимый ангидрит переходит уже в нерастворимый, который практически не взаимодействует с водой и не твердеет; при 840 °С – процессы дегидратации завершаются и начинаются полиморфные превращения содержащихся примесей (реакция диссоциации карбонатов, образование двухкальциевого силиката в результате реакции кварца).



Рисунок 1 – Кривая ДТА образца гипсового камня

Для кривой ДТА фосфогипса (рисунок 2) характерны следующие эндотермические процессы: при 140 °С процесс потери адсорбционной воды; процесс дегидратации начинается при 180 °С и идет до 210 °С; так же как и для гипсового камня при 210 °С происходит полное обезвоживание и гипс превращается в растворимый ангидрит; при 350 – 400 °С происходит инверсия ангидрита; при 800 °С начинается диссоциация ангидрита, карбонатов, присутствующих в фосфогипсе в виде примесей.

Снижение температуры эндотермического эффекта, по сравнению с природным гипсом, возможно, обусловлено примесями, содержащимися в фосфогипсе. Они могут быть представлены как механическими включениями, так и входить в кристаллическую решетку сульфата кальция или образовывать самостоятельные системы с определенными свойствами. Водорастворимые фосфаты, имеющиеся в фосфогипсе, также заметно снижают температуру его дегидратации.

Согласно дериватограммам для гипсового камня и фосфогипса (рисунки 1, 2), при 210 °С образуются растворимые ангидриты, которые при затворении требуют на 25 – 30 % больше воды и дают камень меньшей прочности, чем полугидраты, поэтому при производстве гипсовых вяжущих следует избегать образования растворимого ангидрита.



Рисунок 2 – Кривая ДТА образца фосфогипса

Таким образом, для фосфогипса и гипсового камня характерны одинаковые температурные превращения с небольшими отклонениями, связанными с содержанием примесей, поэтому для производства гипсовых вяжущих из фосфогипса возможно использование того же технологического оборудования, что и для производства из природного гипсового камня.

Был изучен фазовый состав фосфогипса и гипсового камня с использованием метода рентгено-фазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3. Анализ показал, что фосфогипс содержит преимущественно гипс (дифракционные отражения, соответствующие межплоскостным расстояниям $d=7,62 \text{ \AA}$; $4,114 \text{ \AA}$; $3,739 \text{ \AA}$; $3,278 \text{ \AA}$; $2,862 \text{ \AA}$), для гипсового камня рентгенограмма показывает следующие дифракционные отражения: $d=7,499 \text{ \AA}$; $4,114 \text{ \AA}$; $3,77 \text{ \AA}$; $3,302 \text{ \AA}$; $2,31 \text{ \AA}$. Как в составе гипсового камня, так и в составе фосфогипса присутствуют примеси карбоната кальция, магнезита и низкотемпературного кварца.

Заключение. Согласно данным приведенным в статье основным минералом фосфогипса как и в гипсовом камне является дигидрат сульфата кальция, т.е. фосфогипс является сырьем для производства гипсовых вяжущих. Наличие примесей в фосфогипсе требует более коррозионностойкого оборудования, повышенная влажность – затраты на сушку. Но, в отличие от гипсового камня использование фосфогипса не требует затрат на разработку карьеров, добычу, дробление и помол. Таким образом, повышение себестоимости изделий на основе фосфогипса не будет существенным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Джубатырова С.С., Губашева Б.Е. Формирование и устойчивое развитие экологического мышления как главная задача устойчивого развития страны // *Ғылым және білім*. – 2013. - № 4 (33). – С. 133-137

2 Иваницкий В.В., Классен П.В., Новиков А.А., Стонис С.Н., Эвенчик С.Д., Яковлева М.Е. Фосфогипс и его использование. – М.: Химия, 1990 – С. 5-7.

3 Дворкин Л.И. Строительные материалы из отходов промышленности: учебно-справочное пособие. – Ростов-н-Д.: Феникс, 2007. – 368 с.

ТҮЙІН

Фосфогипс – фосфор тыңайтқыштары өндірісінің қалдығы, сонымен қатар гипсті тұтқыр материалдардың өндірісінде табиғи гипс тасымен бірге шикізат ретінде қолданылуы мүмкін.

Гипсті тұтқыр материалдар өндірісінде фосфогипсті шикізат ретінде қолдану мүмкіндігін зерттеу үшін мақалада гипс тасы және фосфогипстің физика химиялық қасиеттерінің салыстырмалы сипаттамалары берілген. Фосфогипс пен гипс тасының фазалылық және элементті құрамы рентгенфазалық және ерітінді электрондық әдістерін қолдану арқылы зерттелді.

Талдаудың дифференциалды термиялық әдістерінің көмегімен фосфогипс пен гипс тасын қыздыру кезінде жүретін процестерді көрсететін дифференциалды термиялық қисықтар алынды. Сонымен қатар, мақалада фосфогипстің гранулометриялық құрамы келтірілген, ол гипсті тұтқырлы материалдар өндірісінде гипсті таспен салыстырғанда, фосфогипсті пайдаланудың артықшылығын көрсетеді.

RESUME

Phosphogypsum, being a waste of the phosphate fertilizer industry, can be used along with natural gypsum stone as a raw material for the production of gypsum binders.

The given article presents a comparative description of the physicochemical properties of gypsum stone and phosphogypsum, to study the possibility of using phosphogypsum as a raw material for gypsum binders. The phase and elemental composition of phosphogypsum and gypsum stone were studied using X-ray phase and solution electronic methods using a differential thermal analysis method.

Differential thermal curves were obtained showing the processes occurring during the heating of phosphogypsum and gypsum stone, as well as thermal transformations of the impurities contained in them. The article also presents the granulometric composition of phosphogypsum, showing the advantages of using phosphogypsum as a raw material in the production of gypsum binders compared to a gypsum stone.